



(2,000円)

特 許 願



昭和49年10月22日

特許庁長官 齋藤英雄 殿

1. 発明の名称

レゾルシン系接着剤の製造法

2. 発明者

兵庫県川西市小戸1丁目10-13
野木 審 (ほか1名)

3. 出願人

大阪府淀川区西三国4丁目2番11号
田岡化学工業株式会社

〒582 TEL 06-394-1221

代表者 森下 嘉夫

明 細 書

1. 発明の名称

レゾルシン系接着剤の製造法

2. 特許請求の範囲

酸性触媒の存在下、多価アルコール中でレゾルシン(R)とホルムアルデヒド(F)のモル比F/Rを0.7~0.95で反応させることを特徴とするレゾルシン系接着剤の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂接着剤の製造法に関する。更に詳しくは酸性触媒の存在下、多価アルコール中でレゾルシン(R)とホルムアルデヒド(F)のモル比F/Rを0.7~0.95で反応させることを特徴とする接着性の良好なレゾルシン系接着剤の製造法に関する。

レゾルシン-ホルムアルデヒド接着剤は木材用接着剤として他種のもの例えば、尿素-ホルムアルデヒド、尿素-メラミン-ホルムアルデヒド、フェノール-ホルムアルデヒド、酢酸ビ

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 51-132228

③公開日 昭51.(1976)11.17

②特願昭 49-122296

②出願日 昭49.(1974)10.22

審査請求 有 (全3頁)

庁内整理番号

6970 42
6714 45
7622 21

⑤日本分類

245B521
245C23
28B6

⑤Int.Cl²

C09J 3/16
C08G 8/22
B27D 1/00

ニル樹脂等に対し接着力、耐水性、耐久性が最もすぐれており、このため構造用集成材、外装用合板、木造船、楽器、スキー等に用いられている。

新 一般にレゾルシン系接着剤はレゾルシンとホルムアルデヒドを反応させて得た水溶性初期縮合物に硬化剤としてパラホルムアルデヒド、ホルマリンなどを用いて三次元化して室温で硬化し接着する。このレゾルシンとホルムアルデヒドとの初期縮合物は通常レゾルシン1モルに対しホルムアルデヒドが0.7モル以下が殆んどであり適切な範囲は0.57~0.62とされている。その理由として製造時のゲル化防止、樹脂溶液の安定性、硬化剤配合後のポットライフ等が上記範囲で適切であるからである。

レゾルシン-ホルムアルデヒド初期縮合物のよく知られた製造法としてUSP 2,385,370及びUSP 2,385,374がある。前者はレゾルシンを水に溶解して触媒にシュウ酸を加えて加熱し還流温度でホルムアルデヒドを加え直

ちにレゾルシンと反応させる。しかる後脱水して溶剤を加えて樹脂溶液とする。この場合のレゾルシンとホルムアルデヒドの適切なモル比は0.6~0.65となっている。後者の方法はレゾルシンと初め一部のホルマリンを混合し加熱して過流温度まで上げ均一な溶液にする。次いで残りのホルマリンを過流能力一ぱいに出せるだけすばやくホルマリンを加える。ホルマリンを加え終わったらシュウ酸を加えて反応を完結させる。アルカリを加えてpHを調節してresinを得る。この方法でレゾルシンとホルムアルデヒドのモル比は0.6~0.95までの範囲になっているが0.80~0.9ではもはや安定な樹脂とはならず耐水性も劣る。適切な範囲は0.6~0.7とされている。

以上の2件がレゾルシン-ホルムアルデヒド²⁵の代表的な製法であるが、その後USP 3,188,084によってレゾルシンとホルムアルデヒドを高モル比で反応させて従来の製法によるものより更に性能良く経済的な樹脂を得る方法が

極めてスムーズに反応が進行し、経済的に高モル比のレゾルシン樹脂が得られ、安定性及び性能共に優れていることを見出したのである。

本発明によるレゾルシンとホルムアルデヒドの好適なモル比は0.7~0.95であり更に好ましい範囲は0.8~0.9である。反応に用いる多価アルコールとしては例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジブロピレングリコール、グリセリン等が挙げられる。また酸性触媒としてはベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、シュウ酸、塩酸、硫酸等の加き有酸並びに燐酸がある。

本発明製法の大略を述べると、先づ多価アルコール、レゾルシン及び酸性触媒を加えて攪拌下徐々に70℃まで昇温する。次いでモル比0.7~0.95の範囲の望むモル比のホルムアルデヒド(通常87%ホルマリン)を温度70~80℃で滴下して反応させる。滴下後さらに70~80℃で1~2時間加熱して反応を完結

提供された。しかしながらこの²⁵によるレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂の製造法はその実施例にみられるように複雑な操作で行われる。その製法の大略を述べると先づレゾルシンとホルムアルデヒドのモル比を0.2~0.3になるように仕込みこれを加熱して反応する。次いで²⁵PHを1以下にする。モル比0.5~0.7になるようにホルムアルデヒドを加え、シュウ酸を加えて更に反応させる。次いで水で²⁵稀釈し更にモル比0.8~0.9になるようにホルムアルデヒドを加えて反応する。しかる後アルカリで中和し水を加えて粘度を下げる。この間数度温度を上げ下げしている。したがって安定性、性能共に良い樹脂の製法であるが製造に当ってはデリケートな操作と温度を数回上下することによる熱的な損失及び時間の損失が大きい。

かくしてより経済的且つ性能の良いレゾルシン樹脂の製法が望まれるわけである。本発明者らはこの問題に關し鋭意検討した結果先に述べたごとく多価アルコール中で酸性触媒の存在下レゾルシンとホルムアルデヒドを反応させると

させる。次いで冷却し、アルカリ(通常カセイソーダ水溶液)を加えてpHを7附近に調整し水を加えて粘度を合わせると望む樹脂が得られる。

このようにして得た樹脂を硬化させる場合は硬化剤としては主として粉体のパラホルムアルデヒドを用いるがこの量は上記樹脂液100部に対し5~15部の範囲が望ましい。このほかホルマリン、ヘキサメチレントトラミンを用いても硬化が可能であることは言うまでもない。また充填剤としてクレー、大豆粉、木粉、アスベスト粉、クレー等相当量混入することも出来る。

以下実施例を示す。

実施例 1

エチレングリコール66g、ベンゼンスルホン酸0.7g、レゾルシン114gを仕込み、攪拌下75℃まで20分かかって昇温する。次いで37%ホルマリン73gを一定の流速で滴下した。滴下温度73~75℃、滴下時間30

分。この反応におけるレゾルシン(R)とホルムアルデヒド(F)のモル比F/Rは0.87である。次いで72~78℃で90分反応させる。反応後30℃まで冷却し水38gを加えて粘度を下げ47%カセイソーダ8.1gを加えて中和する。得られたレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂の粘度は25℃で680cps、PHは7.4であった。樹脂の安定性は60℃で5日間密閉容器中で保存しても何ら変化はなかった。これは常温では1年以上安定であることを示している。また上記樹脂液100部に対し硬化剤としてパラホルムアルデヒド6部、クルミ粉9部をまぜ合わせてJIS法(K-6802)によるマカバの試験片の圧縮剪断強度は185Kg/cm²、木部破断率75%であった。また煮沸繰返し強度は85Kg/cm²、木部破断率100%であり接着力が優れていることがわかる。

実施例 2

グリセリン66g、ベンゼンスルホン酸0.7g、レゾルシン114gを仕込み攪拌下80

℃で滴下温度73~78℃、この場合のレゾルシンとホルムアルデヒドのモル比は0.80である。滴下終了後72~78℃で90分加熱をつづけ反応を完結させる。30℃まで冷却し水120gを加えて粘度を下げ47%カセイソーダ18gで中和するとPHは6.8となった。実施例1と同様に保存安定性及び接着強度を測定した。

保存安定性60℃、5日間以上、圧縮剪断強度195Kg/cm²、木部破断率85%、煮沸繰返し強度90Kg/cm²、木部破断率100%。

特許出願人 田岡化学工業株式会社

特開昭51-132228(3)

分かつて70℃まで昇温する。次いで37%ホルマリン72gを35分かつてゆっくりと滴下する。滴下温度70~75℃、この場合のレゾルシンとホルムアルデヒドのモル比は0.86である。滴下後更に72~77℃で90分反応させる。反応液を25℃まで冷却し水40gを加えて粘度を下げ、47%カセイソーダ7gを加えて中和する。PHは7.28となった。粘度は25℃で430cpsであった。実施例1と同様の方法で保存安定性及び接着強度を測定した。

保存安定性60℃、5日間以上安定、圧縮剪断強度202Kg/cm²、木部破断率90%、煮沸繰返し強度82Kg/cm²、木部破断率100%、またJIS法(K-6802)による25℃のゲル化時間は142分で適切であった。

実施例 3

エチレングリコール282g、パラトルエン
スルホン酸2.4g、レゾルシン420gを仕
(70℃で1時間加熱する。次いで37%ホルマリン248gを30分かけて) 込み攪拌下80分かつてゆっくりと滴下する。33分間

4. 添付書類の目録

- | | |
|-------------|-----|
| (1) 願 望 副 本 | 1 通 |
| (2) 明 細 書 | 1 通 |

5. 前記以外の発明者

大阪府豊能郡東能勢村吉川15-857
竹 中 利 雄